28/5/9

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010263199 **Image available**

WPI Acc No: 1995-164454/*199522*

XRAM Acc No: C95-075979 XRPX Acc No: N95-128973

Silver halide colour photographic material giving good sharpness - has photographic layer contg. hydantoin deriv. contg. restrainer and timer

gps.

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 7084348 A 19950331 JP 93229118 A 19930914 199522 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93229118 A 19930914

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 7084348 A 22 G03C-007/305

Abstract (Basic): JP 7084348 A

The AgX photographic material comprises at least one AgX photographic emulsion layer on a support. At least one photographic layer contains at least one cpd. of formula (I) releasing the development restrainer by the reaction with an oxidised developing agent. In (I), R1, R2 = H, substd. gp.; R1 and R2 may connect with each other to form a ring; DI = the restrainer gp.; TIME = the timing gp.; n = 0, 1, 2.

USE/ADVANTAGE - The AgX colour photographer material has excellent sharpness and storage stability.

Dwg.0/0

Title Terms: SILVER; HALIDE; COLOUR; PHOTOGRAPH; MATERIAL; SHARP; PHOTOGRAPH; LAYER; CONTAIN; HYDANTOIN; DERIVATIVE; CONTAIN; RESTRAIN;

TIME; GROUP

Derwent Class: E13; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/305

File Segment: CPI; EngPI

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010263199 **Image available**
WPI Acc No: 1995-164454/*199522*

XRAM Acc No: C95-075979 XRPX Acc No: N95-128973

Silver halide colour photographic material giving good sharpness - has photographic layer contg. hydantoin deriv. contg. restrainer and timer gps.

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
JP 7084348 A 19950331 JP 93229118 A 19930914 199522 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93229118 A 19930914 Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes JP 7084348 A 22 G03C-007/305

Abstract (Basic): JP 7084348 A

The AgX photographic material comprises at least one AgX photographic emulsion layer on a support. At least one photographic layer contains at least one cpd. of formula (I) releasing the development restrainer by the reaction with an oxidised developing agent. In (I), R1, R2 = H, substd. gp.; R1 and R2 may connect with each other to form a ring; DI = the restrainer gp.; TIME = the timing gp.; n = 0, 1, 2.

USE/ADVANTAGE - The AgX colour photographer material has excellent sharpness and storage stability.

Dwg.0/0

Title Terms: SILVER; HALIDE; COLOUR; PHOTOGRAPH; MATERIAL; SHARP; PHOTOGRAPH; LAYER; CONTAIN; HYDANTOIN; DERIVATIVE; CONTAIN; RESTRAIN; TIME; GROUP

Derwent Class: E13; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/305

File Segment: CPI; EngPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-84348

(43)公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

G03C 7/305

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 22 頁)

特願平5-229118 (71)出願人 000001270 (21)出願番号 コニカ株式会社 平成5年(1993)9月14日 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 (22)出願日 (72) 発明者 杉野 元昭 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内 (72) 発明者 朝武 敦 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内 (72) 発明者 金子 豊 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【目的】 鮮鋭性に優れ、高温で経時保存しても写真性能 が劣化しないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供す

【構成】下記一般式〔I〕で表される新規なDIRカプラ ーをハロゲン化銀カラー写真感光材料の構成層に含有さ せる。

【化20】

一般式〔I〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化 銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料にお いて、写真構成層の少なくとも1層中に、下記一般式 [1] で表される、現像主薬の酸化体との反応により現 像抑制剤を離脱する化合物を少なくとも1つ含有するこ とを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(化1)

一般式〔I〕

$$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ \\ (TINE)_n - DI \end{array}$$

〔式中、R1 およびR2 は水素原子又は置換基を表し、R ,とR2は互いに縮合して環を形成してもよい。DIは抑制 剤基を表し、TIMEはタイミング基を表し、nは0、 1又は2を表す。〕

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真 感光材料に関し、詳しくは鮮鋭性、保存安定性が改良さ れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであ る。

[0002]

【従来の技術】近年、カラー写真感光材料は高感度でか つ鮮鋭性、色再現性の優れた感光材料の開発が強く望ま れている。

【0003】 鮮鋭性を改良する手段として発色現像主薬 30 の酸化体と反応し、現像抑制剤を離脱する化合物(以 下、DIRカプラーと称する)の使用が知られている。

【0004】該化合物をハロゲン化銀乳剤層中に含有さ せることにより、I.I.E効果により色再現の改良がなさ れることも周知である。しかし、これらDIRカプラーを 用いると、発色現像時に離脱される現像抑制剤が感光材 料より処理液中に拡散し蓄積される結果、処理液が現像 抑制作用を示し、感光材料をランニング処理する方法で は常に一定の階調を得ることが困難となるという欠陥が あった。

【0005】特開昭57-151944号、同58-205150号、同60 -218644号、同60-221750号、同61-11743号及び米国特許 4,782,012号等にこのような問題を解決するための方法 が提案されている。

【0006】これらは、カップリング位より離脱した現 像抑制性を有する化合物が処理液中に流出した後に、写 真特性に影響を与えない化合物に分解する性質をもつ基 をカップリング位にもつDIRカプラーである。

【0007】これらのDIRカプラーによれば、大量の感

下は少なくなり、現像抑制剤の蓄積による発色現像液の 汚染もかなり軽減されたことは確かである。

【0008】しかしながらこれらのDIRカプラーを含有 する感光材料は鮮鋭性が不充分であり、特に高温での経 時保存中にカプリが増加したり感度が低下するという欠 点がある。又、DIRカプラー自身の性能としても重層効 果が不充分であったり、カプラーを添加した乳剤層ので が低下するなど満足すべきレベルに達しているとはいえ ない。

10 [0009]

【発明が解決しようとする課題】これまで述べてきたよ うに、公知のDIRカプラーを使用することでは、鮮鋭性 が良好であり、高温で経時保存しても感度が低下せず力 プリも増加しないハロゲン化銀カラー写真感光材料が得 られていないのが現状である。

【0010】従って本発明の目的は、鮮鋭性が良好で、 保存安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材 料を提供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意検討の 結果、本発明の目的が下記により達成されることを見出 し本発明をなすにいたった。

【0012】すなわち、支持体上に少なくとも1層のハ ロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光 材料において、写真構成層の少なくとも1層中に、下記 一般式[I]で表される、現像主薬の酸化体との反応に より現像抑制剤を離脱する化合物を少なくとも1つ含有 することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料 によって達成された。

[0013]

(化2)

一般式〔I〕

$$\begin{array}{c} R_1 \\ \downarrow \\ R_2 \\ \end{array}$$
 (TIME)_n - DI

【0014】式中、R1およびR2は水素原子又は置換基 を表し、R1とR2は互いに縮合して環を形成してもよ い。DIは抑制剤基を表し、TIMEはタイミング基を表 し、nは0、1又は2を表す。

【0015】以下、本発明を具体的に説明する。

【0016】一般式 [I] におけるR1及びR2の表す置 換基としては、特に制限はないが、代表的には、アルキ ル、アリール、アルケニル、シクロアルキル等の各基が 挙げられるが、この他にシクロアルケニル、アルキニ ル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、 アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アリ 光材料をランニング処理した場合においても、感度の低 50 ールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、

.3

アリールオキシカルボニル、カルボキシ、スルホン酸等 の各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合 物残基等も挙げられる。

[0017] R₁及びR₂の表す置換基のうち、アルキル 基としては、炭素数1~32のものが好ましく、直鎖でも 分岐でもよい。

【0018】アルケニル基としては、炭素数2~32のもの、シクロアルキル基としては、炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でまたい

【0019】シクロアルケニル基としては、炭素数3~ 12、特に5~7のものが好ましい。スルホニル基として はアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等;ス ルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリー ルスルフィニル基等; ホスホニル基としてはアルキルホ スホニル其、アルコキシホスホニル基、アリールオキシ ホスホニル基、アリールホスホニル基等;アシル基とし てはアルキルカルポニル基、アリールカルポニル基等: カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリ ールカルボニル基等;スルファモイル基としてはアルキ 20 ルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等;複 素環基としては5~7員のものが好ましく、具体的には 2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベン ソチアソリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等: スピロ化合物残基としてはスピロ [3,3] ヘプタン-1-イ ル等:有橋炭化水素化合物残基としてはピシクロ[2.2. 1] ヘプタン-1-イル、トリシクロ [3,3,1,137] デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ピシクロ [2,2,1] ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

[0020]上記の基は、更に長鎖炭化水素基やポリマ 30 一残基などの耐拡散性基等の置換基を有していてもよい。

【0021】TIMEで表されるタイミング基としては、米国特許第4,248,962号、特開昭57-56837号に開示されている分子內求核置換反応によるものや、特開昭56-114946号、特開昭57-154234号などに開示されている共役鎖にそった電子移動反応によって現像抑制剤を放出するものなどが挙げられる。その他、特開昭57-188035号、同58-98728号、同59-206834号、同60-7429号、同60-214358号、同50-225844号、同60-229030号、同60-233649号、同60-237446号、同60-237447号に開示された連結基も挙げられる。

[0022] 本発明に有用なTIMEとしては次の一般式 (II)、 (III)、 (IV) で示されるものを包含する が、これらに限定されるものではない。

[0023]

(化3)

一般式 [[]]

【0024】式中、Qは置換基であってもよいペンゼン 環またはナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表 す。Yは $-0-、-S-、-N(R_{23})-$ を表し、一般式 【1】においてピラゾリジンジオン残基のカップリング 位と結合しており、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は水素原子、 アルキル基またはアリール基を表す。また、 $-C(R_{21})(R_{22})$ -基はYに対し、オルト位またはパラ位に置換され ており、現像抑制剤基の硫黄原子に結合している。

[0025]

[化4]

一般式〔Ⅲ〕

R₂₄-N-Y-R₂₅-R₂₁-C-R₂₅-R₂₂

【0026】式中、Y、R21、R22は各々一般式〔II〕のR21、R22と同義である。R24は例えば水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環残基であり、R25は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基を示す。また、このタイミング基は、一般式〔I〕と同様にYでもって一般式〔I〕においてピラゾリジンジオン残基のカップリング位と結合しており、一C(R21)(R22)一でもって現像抑制剤基の硫黄原子に結合している。

【0027】次に分子内求核置換反応により現像抑制剤 基を放出するタイミング基の例を一般式 [IV] で示す。 【0028】一般式 [IV]

-Nu-B-E-

式中、Nuは電子の豊富な酸素、硫黄又は窒素原子を有 40 している求核基であり、一般式 [1] においてピラゾリ ジンジオン残基のカップリング位に結合している。E は、電子の乏しいカルボニル基、チオカルボニル基、ホ スフィニル基又はチオホスフィニル基を有している求電 子基であり、現像抑制剤基の硫黄原子と結合している。 BはNu及びEを立体的に関係づけていて、一般式 [1] においてピラゾリジンジオン残基からNuが放出 せしめられた後、3~7員環の形成を伴なう分子内求核 反応を被り、かつそれによって現像抑制剤を放出するこ とのできる結合基である。

50 【0029】一般式 [I] においてDIで表される基は現

像抑制作用を示す基であり、好ましくはメルカプトテトラゾール類、セレノテトラゾール類、メルカプトトリアソール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトオキサジアゾール類、メルカプトイミダゾール類、メルカプトベンツオキサゾール類、メルカプトベンツチアゾール類、トリアゾール類、ペンツトリアゾール類及びテトラゾール類を表す。特に好ましくはメルカプトチアジアゾール類、メルカプ*

*トトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類及びメル カプトペンツチアゾール類を表す。

【0030】以下に本発明に係る化合物の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

【0031】例示化合物

[0032]

【化5】

1

2

3

[0033]

4

5 O₂N CH₂S

Configure 1 of the second of t

[0034]

40 【化7】

0₂N CH₂S SCH₃

8

$$\begin{array}{c|c}
O_2N & CH_2S & NH_2\\
\hline
O_2N & CH_2S & NH_2\\
\hline
OC_14H_29 & C_2H_5
\end{array}$$

9

[0035]

40 【化8】

特開平7-84348

11

10

CH₂S N-N
NO₂

O
O
CH₃ C₅H₁₁(t)
NHCOCHO
CH₃
CH₃

11

12

[0036]

【化9】

13

0₂N CH₂S C00C₃H₇

14

15

[0037]

40 【化10】

16

17

18

$$CH_{3}SO_{2}NH$$

$$CH_{2}S$$

$$CH_{2}CH = CH_{2}$$

$$CH_{2}CH = CH_{2}$$

$$C_{4}H_{9}$$

[0038]

40 【化11】

18

20

21

[0039]

22

23

24

[0040]

【化13】

21 25

O₂N CH₂S N-N COOC₁ • H₃₃

26

27

[0041]

(化14]

24

29

30

【0042】合成例

【0043】例示化合物13の合成

本発明に係る化合物は有機合成業界で、公知の方法によ

[0044]

り調製できる。以下に具体的な合成例を示す。

【化15】

中間体(3)

中間体(4)

【0045】 (i) 中間体 (3) の合成

中間体(2)12.0gとジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)18.8gをテトラヒドロフラン200mlに溶解させ、氷冷下中間体(1)を少量づつ加え、氷冷下1時間撹拌した。反応液を濾過して固形物を除き、濾液を減圧下濃縮し油状物が残留した(中間体(3))。

【0046】 (ii) 例示化合物13の合成

得られた油状物(中間体(3))をアセトニトリル150m 【0047】なお他の例え 1に溶かし、トリエチルアミン7g、中間体(4)を16. 50 で合成することができる。

5g加え室温で4時間撹拌した。反応液を酢酸エチル350mlに溶かし、1%塩酸を加えpHを約3とし分液した。酢酸エチル層はさらに水洗いし、減圧下溶媒を留去した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフにて分離精製し、例示化合物13を10.7g得た。核磁気共鳴スペクトル、マススペクトル、赤外吸収スペクトルにより構造を確認した。

【0047】なお他の例示化合物についても同様の方法で合成することができる。

【0048】本発明に係るDIRカプラーは写真材料中、 任意の層、例えばハロゲン化銀乳剤層及び/又は非感光 性親水性コロイド層に含有させることができるが、好ま しくはハロゲン化銀乳剤層に使用するのがよい。更に好 ましくは、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層及び/又は青感 光性ハロゲン化銀乳剤層に使用する場合である。

【0049】本発明のDIRカプラーをカラー感光材料の 親水性コロイド層に含有せしめるためには、例えば公知 のジプチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジ ノニルフェノール等の如き高沸点溶媒と酢酸プチル、プ 10 ロピオン酸等の如き低沸点溶媒との混合液に本発明に係 るDIRカプラーを、それぞれ単独で、或は併用して溶解 せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し 次いで高速度回転ミキサー又はコロイドミルもしくは超 音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添 加するか、又は上記乳化分散液をセットした後、細断し 水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

【0050】本発明に係るDIRカプラーの使用量は、ハ ロゲン化銀1モル当たり0.005~10モル%が好ましく、 より好ましくは0.01~5モル%の範囲である。

【0051】本発明に係るDIRカプラーは1種で使用し ても、又、2種以上併用してもよい。

【0052】本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳 剤としては、通常のハロゲン化銀乳剤の任意のものを用 いることができる。該乳剤は、常法により化学増感する ことができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に 増感できる。

【0053】ハロゲン化銀乳剤には、カプリ防止剤、安 定剤等を加えることができる。該乳剤のパインダーとし ては、ゼラチンを用いるのが有利である。

【0054】乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬 膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合 成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることが できる。

【0055】カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプ ラーが用いられる。

【0056】 更に色補正の効果を有しているカラードカ

プラー、競合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップ リングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロ ゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止 剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的 に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることが できる。

【0057】感光材料には、フィルター層、ハレーショ ン防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設ける ことができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現 像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白され る染料が含有させられてもよい。

【0058】感光材料には、マット剤、滑剤、画像安定 剤、界面活性剤、色カプリ防止剤、現像促進剤、現像遅 延剤や漂白促進剤を添加できる。

【0059】支持体としては、ポリエチレン等をラミネ ートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バ ライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

【0060】本発明の感光材料を用いて色素画像を得る には露光後、通常知られているカラー写真処理を行うこ 20 とができる。

[0061]

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明す るが、本発明の実施態様はこれに限定されない。

【0062】 実施例1

ハロゲン化銀カラー写真感光材料中の各種添加物の添加 **量は特に記載のない限り銀1モル当たりのモル数で示し**

【0063】トリアセチルセルロースフィルム支持体上 に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から塗 設して、多層カラー写真感光材料の試料1を作製した。

【0064】第1層:ハレーション防止層(HC) 黒色コロイド銀を含むゼラチン層。

【0065】第2層:中間層(IL)

2,5-ジ-t-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含む ゼラチン層。

[0066]

第3層:低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層 (RL)

平均粒径0.30 μm、Ag I 6.0モル%を含むAgBr I からなる単分散乳剤 (乳剤1) …銀塗布量 1.8g/m² 増感色素I 6 × 10 -5 增感色素[[1.0×10 -5 シアンカプラー (C-1) 0.06 カラードシアンカプラー (CC-1) 0.003 DIR化合物(D-1) 0.0035 DIR化合物 (D-2) 0.002

第4層: 高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層 (RH)

平均粒径0.5 μm、Ag I 7.0 モル%を含むAgBr I からなる単分散乳剤

(乳剤II) …銀塗布量 1.3g/m² 增感色素 I 3×10 -5

30

ホプロピル)-4,5,4′,5′-ジベンゾチアカルボシアニン

増感色素III:アンヒドロ-5,5′-ジフェニル-9-エチル-

3,3'-ジ-(3-スルホプロビル)-オキサカルポシアニン

增感色素II 1.0×10 -5 シアンカプラー(C-1) 0.02 カラードシアンカプラー(CC-1) 0.0015 DIR化合物(D-1) 0.001 第5層:中間層(IL) 第2層と同じ組成のゼラチン層。 [0067] 第6層:低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層(GL) (乳剤 I) …銀塗布量 1.5g/m² 增感色素III 2.5×10 -5 增感色素IV 1.2×10 -5 マゼンタカプラー (M-1) 0.050 カラードマゼンタカプラ (CM-1) 0.009 DIR化合物 (D-1) 0.0010 DIR化合物 (D-3) 0.0030 第7層: 高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層 (GH) (乳剤II) …銀塗布量 1.4g/m² 增感色素III 1.5×10 -5 增感色素IV 1.0×10 -5 マゼンタカプラー (M-1) 0.020カラードマゼンタカプラー (CM-1) 0.002 DIR化合物(D-3) 0.0010第8層: イエローフィルター層 (YC) 黄色コロイド銀と2,5-ジー1-オクチルハイドロキノンの乳化分散物とを 含むゼラチン層 第9層:低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層 (BL) 平均粒径0.48 μ m、Ag I 6 モル%を含むAgBr I からなる単分散乳剤 (乳剤III) …銀塗布量 0.9g/m² 增感色素V 1.3×10 -5 イエローカプラー (Y-1) 0.29 第10層:高感度青感性乳剤層 (BH) 平均粒径0.8μm、Ag I 15モル%を含むAgBr I からなる単分散乳剤 (乳剤IV) …銀塗布量 0.5g/m² 增感色素V 1.0×10 -s イエローカプラー (Y-1) 0.08 DIR化合物 (D-2) 0.0015第11層:第1保護層 (Pro-1) 沃臭化銀 (Ag I 1モル%, 平均粒径0.7 μm) …銀塗布量 0.5g/m² 紫外線吸収剤UV-1, UV-2 (1:1) を含むゼラチン層。 【0068】第12層:第2保護層 (Pro-2) 40 【0071】上記各試料の各層に含まれる化合物は下記 ポリメチルメタクリレート粒子 (平均粒径1.5μm) 及び の通りである。 ホルマリンスカペンジャー(ヒダントイン)を含むゼラ 【0072】 増感色素1: アンヒドロ-5.5′-ジクロロ-9 チン層。 -エチルー3,3′-ジ-(3-スルホプロピル)チアカルボシ 【0069】なお、各層には、上記の成分の他にゼラチ アニンヒドロキシド ン硬化剤(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナ 増感色素II:アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スル

れるDIR化合物 (D-1) を表1に示すDIR化合物に変更 した以外は、試料1と同様にして試料2~試料7を作製

トリウム塩)や界面活性剤を添加した。

した。

【0070】更に、試料1における第3、第4層に含ま

ヒドロキシド

50 ヒドロキシド

増感色素IV:アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-5,6,5',6'-ジベンゾオキサカルボシアニ

ンヒドロキシド

増感色素V:アンヒドロ-3,3′-ジ-(3-スルホプロピ ☆

 $C - 1 \qquad X = H$

C - 2 X = 0CH₂COOCH₃

*ル) -4,5-ベンゾ-5′-メトキシチアシアニンヒドロキシド

[0073]

(化16)

$$(t)C_5H_{11} \xrightarrow{C_4H_9} NHCONH \xrightarrow{C} CN$$

$$C_5H_{11}(t)$$

CC-1

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CONH}(\text{CH}_2)_40 \\ \text{C}_5\text{H}_{11}(t) \\ \text{OH} \\ \text{NHCOCH}_3 \\ \text{NaO}_3\text{S} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$$

M-1

NHCO
$$C_5H_{11}(t)$$
NHCOCH₂O $C_5H_{11}(t)$
Ce
 $C_5H_{11}(t)$

[0074]

【化17】

C M - 1

 $\begin{array}{c|c}
C\ell \\
N=N \\
C\ell
\end{array}$ $\begin{array}{c|c}
C_{18}H_{3}
\end{array}$

Y - 1

 $\begin{array}{c|c} C\ell \\ CH_3O & -COCHCONH \\ \hline \\ CH_2 & N \end{array} \begin{array}{c} C\ell \\ \hline \\ COOC_{1\ 2}H_{25} \end{array}$

UV-1

$$\bigcap_{N} \bigcap_{OH} \bigcap_{C_4H_9(t)}$$

U V - 2

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & & & CN \\
CH_3 & & & & CONHC_{12}H_{25}
\end{array}$$

[0075]

【化18】

D-1 (特公昭63-27701号記載化合物)

D-2

D - 3

NO 2
$$CH_2S$$
 $N-N$ $C_{11}H_{23}$ OH

[0076]

【化19】

D-4 (米国特許4,782,012号記載化合物)

D-5 (特公昭63-27701号記載の化合物)

D-6 (米国4.782,012号記載の化合物)

$$\begin{array}{c|c} C\ell \\ (CH_3)_3CCOCHCONH \\ \hline \\ 0 \\ CH_2NCOS \\ \hline \\ N-N \\ C_2H_5 \\ \hline \\ CH_2COOC_3H_7 \\ \end{array}$$

処理工程 (38℃) 【0077】 このようにして得られた試料1~試料7を 40 処理時間 一部は55℃、20%RH条件下7日間(55℃処理と記す)、 発色現像 3分15秒 一部は通常の屋内条件下で7日間それぞれ保存した後、 6分30秒 水 3分15秒 白色光を用いてウェッジ露光した後、下記の現像処理を 洗 定 着 6分30秒 行った。 [0078] 水 洗 3分15秒 安定化 1分30秒 燥

> 各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りで ある。

50 [0079]

39

[発色現像液]

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)

アニリン硫酸塩 4.75g 無水亜硫酸ナトリウム 4.25gヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩 2.0g 無水炭酸カルシウム 37,5g 臭化ナトリウム 1.3g ニトリロトリ酢酸・三ナトリウム塩(一水塩) 2.5g 1.0g 水酸化カリウム

水を加えて11とし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用 10* 【0080】

いてpH10.20に調整する。

〔漂白液〕

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩 100.0g エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩 10.0g 臭化アンモニウム 150.0g 10.0ml 氷酢酸

水を加えて11としアンモニア水を用いてpH=6.0に調 **%**[0081]

整する。

(定着液)

チオ硫酸アンモニウム 175.0g 無水亜硫酸ナトリウム 8.5gメタ亜硫酸ナトリウム 2.3g

水を加えて11とし酢酸を用いてpH=6.0に調整する。 ★ ★ 【0082】

〔安定液〕

ホルマリン (37%水溶液) 1.5ml コニダックス (コニカ社製) 7.5ml

水を加えて11とする。

☆のMTFの相対値で示した。比感度、カプリ、鮮鋭性を表 1 に示す。

【0083】現像処理を行った各試料について、赤感光 層の感度、カプリを光学濃度計PDA-65(コニカ株式会

[0084]

社社製)を用いて測定した。併せて、画像鮮鋭性の測定 30 【表1】

も実施した。鮮鋭性は色素画像のMTFを求め30本/mmで☆

試料No.	第3層、第4層の	未処理		55℃処理		鮮鋭性
541,1101	DIR化合物No.	比感度	カブリ	比感度	カブリ	
1(比 較)	D ·· 1	100	0.16	92	0. 30	100
2(")	D - 4	99	0.16	93	0. 31	101
3(本発明)	1	100	D. 16	97	0. 24	108
4(")	3	100	0. 15	98	0. 23	108
5(")	7	100	0.16	97.	0. 24	107
6(")	10	99	0. 16	98	0. 23	108
7(")	13	100	0. 15	96	0. 25	106
8(")	15	100	0. 16	97	0. 24	108
9(")	19	99	0. 15	95	0. 26	106
10(")	2 1	99	0. 15	97	0. 25	107
11(")	26	100	0. 15	96	0. 26	106
12(")	29	100	0.16	95	0. 25	105

【0085】表1の比感度は、カプリ濃度+0.10濃度を 与える露光量の逆数の相対値であり試料 1を100とする 値で示した。

【0086】表1から本発明のDIRカプラーを含有する

幅に改良され、かつ、保存時における熱によるカブリ発 生が低く、又、感度の低下も少ないことが明らかであ

【0087】本発明による試料をランニング現像処理を 試料3~12は、比較試料1及び2に比べて、鮮鋭性が大 50 行った場合においても感度低下は殆どみられなかった。

[0088] 実施例2

トリアセテートベース上には以下の順序で重層塗布を行 い基本試料を作成した。

【0089】(1)シアンカプラーとしてC-2 0.5 g、ゼラチン2.4g及びハロゲン化銀1.6gを含有する赤 感性沃臭化銀乳剤層。

【0090】(2)ゼラチン0.5g及び2,5-ジ-t-オクチ ルハイドロキノン0.1gを含有するゼラチン中間層。

[0091] (3) イエローカプラーとしてY-1 1.7 Og、ゼラチン2.4g、ハロゲン化銀1.6gを含有する背 10 色露光によるガンマ (ァ r) を白色露光によるガンマ 感性沃臭化銀乳剂層。

【0092】(4)ゼラチン0.8gよりなる保護層。

【0093】上記重層塗布感光材料の構成層の内、イエ ローカプラーを含む第3層の中に下記のDIRカプラーD* *-5, D-6及び本発明によるDIRカプラーを表2に示 す通りの添加量に従って添加し、8種の資料13~20を作 製した。

【0094】各試料を2分割し、一方の試料には白色光 によるウェッジ露光を行い、他方の試料には赤色光によ るウェッジ露光を行った。

【0095】次いで実施例1と同様に処理した。

【0096】各試料について、発色現像によって得られ たシアン色素画像の特性曲線によりガンマ値を求め、赤 (ア・)で割った値を表2に示す。

[0097]

【表2】

試料No.	DIR化合物No.	添 加 量 (モル/m²)	7 2 / 7 4
13(比 較)	D-5	3. 0×10-4	1. 20
14(")	D-6	"	1. 22
15(本発明)	5	"	1. 30
16(")	10	"	1. 33
17(")	13	"	1. 32
18(")	18	"	1. 29
19(")	2 3	"	1. 31
20(")	2 7	"	1. 30

【0098】表2から明らかなように、本発明のDIR力 ブラーを含有する試料15~20は、比較試料13及び14に比 ベ、アェ/ア・値が大きく、優れた重層効果を示している ことが分かる。

[0099]

【発明の効果】本発明の新規なDIRカプラーを用いるこ とにより、鮮鋭性が良好で保存安定性に優れたハロゲン 化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.